



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 18/08, 18/69, C09D 175/14, C08G 18/12	AI	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48941 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00638</p> <p>(22) Date de dépôt international: 19 mars 1999 (19.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/03793 25 mars 1998 (25.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (73) Inventeurs/Déposants (US seulement): FLAT, Jean-Jacques [FR/FR]; 5, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). PRADELL, Jean-Laurent [FR/FR]; Rue Guillaume de la Tremblaye, F-27300 Bernay (FR). PONTELA, Jacques [FR/FR]; Résidence le Jardin, Bâtiment 5C - Appartement 20, F-27300 Bernay (FR).</p> <p>(74) Représentant commun: SARRAF, Tarek; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SI, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Titre: POLYURETHANE AQUEOUS DISPERSIONS AND PREPARATION METHOD</p> <p>(54) Titre: DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYURETHANE ET LEUR PROCÉDE DE PREPARATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing aqueous polyurethane suspensions comprising the following steps: (a) forming a prepolymer with NCO functions by reacting in a solvent a polyisocyanate, a polydiene with hydroxyl terminations having a mass Mn of at least 2000 and a diol containing neutralised acid functions, the NCO functions being in excess relative to the OH functions; (b) dispersing the prepolymer in water; (c) adding a diamine chain extender; (d) evaporating the solvent to obtain an aqueous polyurethane urea dispersion. The invention also concerns aqueous dispersions substantially not containing any solvent and containing 30 to 40 wt. % of solids: the coatings obtained from said dispersions are particularly hydrophobic.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de préparation de dispersions aqueuses de polyuréthane comprenant les étapes suivantes: (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant d'un polyisocyanate, d'un polydiène à terminaisons hydroxyliques et de masse Mn d'au moins 2000 et d'un diol contenant des fonctions acides neutralisées, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH; (b) dispersion du prépolymère dans l'eau; (c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine; (d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane urée. Elle concerne aussi des dispersions aqueuses ne contenant essentiellement pas de solvant et contenant 30 à 40 % en poids de solides; les revêtements qu'on obtient à partir de ces dispersions sont particulièrement hydrophobes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovenie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bresil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DZ	Algérie	LR	Libéria	SG	Singapour		

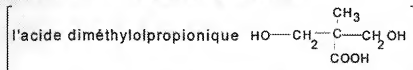
DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYURETHANE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

5 L'invention concerne des dispersions aqueuses de polyuréthane et leur procédé de préparation.

Pour des raisons environnementales l'industrie des revêtements et des adhésifs fait dorénavant appel à des systèmes en phase aqueuse. Les polyuréthanes, couramment utilisés dans ce domaine, nécessitent l'insertion de
10 groupes ioniques dans leurs chaînes pour que leur dispersion dans l'eau soit possible.

On a décrit dans le brevet US 5672653 des dispersions aqueuses de polyuréthane préparées à partir d'un polyol comprenant au moins un polydiène à terminaisons hydroxyles.

15 On commence par préparer un prépolymère par réaction d'un polyol, d'un diisocyanate et d'un diol contenant des groupes acides



qui a été au préalable dissous dans la N-méthylpyrrolidone (NMP). La réaction se fait en présence d'un catalyseur (dilaurate de dibutyl-étain). Le rapport du nombre
20 de fonctions NCO au nombre de fonctions OH(NCO/OH) est de 2 à 2,5.

Le polyol utilisé est un mélange de polybutadiène hydroxy téléchélique hydrophobe de haut poids moléculaire ($M_n = 2800$) (par exemple polyBd® R45HT de la demanderesse) et de polyol moins hydrophobe comme le PolyBd® R20LM ou des polyéther polyols ou polyester polyols dans des rapports molaires
25 PolyBd R45HT / autre polyol compris entre 60/40 et 30/70.

Ensuite on neutralise les fonctions acides par la triéthylamine, puis on ajoute de l'eau pour obtenir la dispersion du prépolymère. L'addition finale d'un allongeur de chaîne (éthylènediamine ou hydrate d'hydrazine) permet d'obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane urée. Un film peut alors être réalisé par
30 évaporation.

Les produits décrits dans le brevet ci-dessus présentent deux caractéristiques :

① Présence de NMP résiduelle dans l'émulsion (à cause de sa température d'ébullition trop élevée pour être distillée aisément).

② La présence de polyols moins hydrophobes que le PolyBd R45HT dans l'émulsion de polyuréthane procure aux films issus de la PUD un caractère moins résistant à l'hydrolyse qu'espéré.

5 Selon les applications de ces dispersions, la présence de solvant résiduel et la sensibilité à l'hydrolyse peuvent être des inconvénients.

On a maintenant trouvé un procédé qui permet de résoudre ces deux problèmes.

Il consiste à d'abord neutraliser les fonctions acides de l'acide diméthylolpropionique puis à le mettre en solution dans la méthyléthylcétone.
10 Ensuite on prépare le prépolymère comme décrit plus haut. L'invention concerne aussi des dispersions aqueuses ne contenant essentiellement plus de solvant et donnant après évaporation de l'eau des revêtements particulièrement résistants à l'hydrolyse.

La présente invention concerne un procédé de préparation de dispersions
15 aqueuses de polyuréthane comprenant les étapes suivantes :

(a) formation d'un prépolymère (à fonctions NCO) par réaction dans un solvant d'un polyisocyanate, d'un polydiène à terminaisons hydroxyles et de masse Mn d'au moins 2000 et d'un diol contenant des fonctions acides neutralisées, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH

20 (b) dispersion du prépolymère dans l'eau

(c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine

(d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane urée.

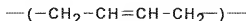
Les revêtements qu'on obtient à partir de ces dispersions sont
25 particulièrement hydrophobes.

A titre d'illustration de polydiènes-polyols (polydiènes à terminaisons hydroxyles) utilisables selon la présente invention, on citera les oligomères de diène conjugué hydroxytélechélique qui peuvent être obtenus par différents procédés tels que la polymérisation radicalaire de diène conjugué ayant de 4 à 20
30 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-2,2'[méthyl-2, N-(hydroxy-2-éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium.

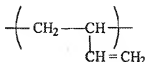
35 Selon la présente invention, le diène conjugué du polydiène-polyol est choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le pentadiène-1,3, le cyclopentadiène. La masse molaire moyenne en nombre des

polyols utilisables peut varier de 2000 à 15 000 et de préférence de 2000 à 5000.

- Selon la présente invention, on utilisera de préférence un polydiène-polyol à base de butadiène. Avantageusement, le polydiène glycol comprend 70 à 85 % en mole de préférence 80 % de motifs



et 15 à 30 % de préférence 20 % de motifs



- Conviennent également les copolymères de diènes conjugués et de monomères vinylique et acrylique tels que le styrène, l'acrylonitrile.

- On ne sortirait pas de l'invention si on utilisait des oligomères hydroxytélechéliques de butadiène époxydés sur la chaîne ou bien encore des oligomères partiellement ou totalement hydrogénés hydroxytélechéliques de diènes conjugués.

L'indice d'O_H (I_{O_H}) exprimé en meq/g est compris entre 0,5 et 1,5 et de préférence 0,8 à 0,9. Leur viscosité est comprise entre 1000 et 10 000 m.Pa.s.

- A titre d'illustration de polydiènes-polyols, on citera le polybutadiène à terminaisons hydroxylées commercialisé par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous les dénominations Poly Bd®R45 HT.

- Le prépolymère peut aussi contenir un diol court dans sa composition. Comme exemple de tel diol, on peut citer le 2 éthyl 1,3 hexanediol, le NN(bis2-hydroxypropyl)aniline. La quantité de tel diol est avantageusement comprise entre 1 et 30 parties en poids pour 100 parties de polydiène à terminaisons hydroxyles.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé peut être un polyisocyanate aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ayant au moins deux fonctions isocyanate dans sa molécule.

- A titre d'illustration de polyisocyanate aromatique, on citera le 4,4'-diphényl-méthane diisocyanate (MDI), les MDI modifiés liquides, les MDI polymériques, le 2,4- et le 2,6-tolylène diisocyanate (TDI) ainsi que leur mélange, le xylène diisocyanate (XDI), le triphénylméthane triisocyanate, le

tétraméthylxylène diisocyanate (TMXDI), le paraphénylène diisocyanate (PPDI), le naphtalène diisocyanate (NDI).

Parmi les polyisocyanates aromatiques, l'invention concerne de préférence le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et tout particulièrement les MDI
5 modifiés liquides.

A titre d'illustration de polyisocyanate aliphatique on citera l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et ses dérivés, le triméthylhexaméthylène diisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanate cycloaliphatique on citera
10 l'isophorone diisocyanate (IPDI) et ses dérivés, le 4,4'-dicyclohexylméthanediiisocyanate et le cyclohexyl diisocyanate (CHDI).

L'invention concerne de préférence l'IPDI.

Le diol contenant des fonctions acides neutralisées peut être par exemple l'acide diméthylolpropionique neutralisé par la triéthylamine.

On peut ajouter un catalyseur qui peut être choisi dans le groupe
15 comprenant des amines tertiaires, des imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on peut citer le diaza-1,4 bicyclo [2.2.2]octane (DABCO).

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutylalurate d'étain, le dibutyldiacétate d'étain.

Les quantités de catalyseur peuvent être comprises entre 0,01 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polyol (polydiène à terminaisons hydroxyles et diol à fonction acide).

La quantité d'isocyanate est avantageusement telle que le rapport molaire
25 NCO/OH est supérieur à 1,4 et de préférence compris entre 1,5 et 2,5. Les fonctions OH sont celles du polydiène et du diol à fonction acide.

La quantité de diol contenant des fonctions acides neutralisées est avantageusement telle qu'on ait 0,2 à 2,5 fonction carboxylate par chaîne de
30 polydiène à terminaisons hydroxyles. Le solvant est tel qu'il permette d'effectuer la synthèse du prépolymère et d'être éliminé facilement à l'étape (d). On utilise de préférence la méthyléthylcétone (MEK). Cette étape (a) s'effectue dans des réacteurs agités conventionnels.

La quantité d'eau de l'étape (b) est telle qu'on obtienne à l'étape (d) une
35 dispersion contenant 30 à 40 % en poids de matières solides. L'introduction de l'eau dans l'étape (b) se fait avantageusement dans un réacteur agité. Cette étape (b) peut s'effectuer à toute pression, il est plus simple d'être à la pression

atmosphérique. La température peut être comprise entre l'ambiante (20°C) et 80°C et de préférence est l'ambiante (20°C).

A titre d'allongeur de chaîne de l'étape (c) on peut citer l'hydrazine en solution aqueuse ou l'éthylène diamine. La réaction peut s'effectuer entre l'ambiante et 80°C et de préférence à l'ambiante à la pression atmosphérique. L'allongement des chaînes peut être suivi par dosage volumétrique des fonctions isocyanate dans la dispersion au cours du temps. La durée de réaction est de l'ordre de 10 minutes.

L'étape (d) peut être par exemple une distillation qu'on effectue dans tout dispositif habituel.

Les dispersions aqueuses obtenues ne contiennent essentiellement plus de solvant, elles ont une faible viscosité, par exemple de 4 à 10 centipoises (ou milli-Pascal-seconde m.Pa.s) et contiennent 30 à 40 % en poids de solides.

Les revêtements obtenus ont une très bonne résistance à l'humidité et une très basse température de transition vitreuse pouvant atteindre par exemple -60 à -70°C.

Les revêtements sont donc flexibles à basse température.

La présente invention concerne aussi les dispersions aqueuses en elles-mêmes. Elles ne contiennent essentiellement plus de solvant et avantageusement moins de 0,2 % en poids. Leur viscosité est avantageusement inférieure à 15 m.Pa.s et de préférence de l'ordre de 4 à 5 m.Pa.s. Elles contiennent 30 à 40 % en poids de solides. La taille des particules est inférieure à 100 nm et avantageusement comprise entre 50 et 80 nm.

Les revêtements obtenus par évaporation de ces dispersions ont une reprise en eau inférieure à 2 % avantageusement de l'ordre de 1 % pour une exposition à 20°C pendant 24 heures.

La reprise en eau est inférieure à 3 % et est de l'ordre de 1,7 % pour une exposition à 100°C pendant 2 heures.

Exemples

1. Produits

PolyBd R45 HT : polybutadiène hydroxy téléchélique hydrophobe de Mn 2800 g/mol possédant un indice hydroxy de 0,83 meq/g et une viscosité de 5000 m.Pa.s à 30°C, commercialisé par la société ELF ATOCHEM.

PolyBd R20LM : polybutadiène hydroxy téléchélique de Mn 1370 g/mol possédant un indice hydroxy de 1,70 meq/g et une viscosité de 1600 m.Pa.s à 30°C, commercialisé par la société ELF ATOCHEM.

DMPA : Acide diméthylolpropionique possédant une masse moléculaire de 134 g/mol commercialisé par la société ANGUS.

IPDI : Isophorone diisocyanate possédant un taux de NCO de 37,8 % produit par la société HÜLS.

DBTL : Dibutyl dilaurate d'étain commercialisé par la société AIR PRODUCTS.

5 TEA : Triéthylamine commercialisée par la société BASF.

Hydrate d'hydrazine : Solution aqueuse d'hydrazine à 63,5 % dans l'eau commercialisée par la société ELF ATOCHEM.

2. Composition

	A	B
PolyBd R45 HT	243	243
PolyBd R20LM		147
DMPA	11,1	37,9
DBTL	0,4	0,49
MEK	490	
NMP		66,8
TEA	8,37	28,7
Hydrate d'hydrazine	5,7	27,7
IPDI	64,2	227,2
Eau	763	2171

10 A est conforme à l'invention. B est conforme au brevet US 5672653.

3. Procédés

Essai A (conforme à l'invention)

15 Dans un erlenmeyer sont mélangés le DMPA, la TEA, le DBTL et 200 g de MEK. L'ensemble est homogénéisé jusqu'à dissolution de tous les ingrédients dans le solvant. Pendant ce temps, le PolyBd R45HT est dégazé pendant une heure à 80°C sous vide dans un réacteur double enveloppe.

20 Le mélange DMPA / TEA / DBTL / MEK est ajouté dans le PolyBd refroidi à 40°C ainsi que le reste de MEK. Après une brève homogénéisation, l'IPDI est ajouté. Le mélange est porté à reflux de MEK. On laisse la réaction se dérouler pendant 4 heures et on dépotte le prépolymère obtenu.

25 A 247 g d'eau permutée placée dans un réacteur, sont ajoutés 265 g du prépolymère ci-dessus, au goutte à goutte en 90 minutes. A la fin de cette coulée, 1,93 g d'hydrate d'hydrazine est coulé puis l'agitation (turbine à pales inclinées à 45°, 500 t/min) est encore laissée 5 minutes.

La dispersion aqueuse est alors distillée sous pression réduite de sa MEK à l'aide d'un évaporateur rotatif puis filtrée sur toile filtrante à 100 μm .

Essai B (non conforme à l'invention)

5 Dans un réacteur, on dissout à 60°C le DMPA dans la NMP. Cette solution est alors introduite dans un réacteur double enveloppe préchauffé à 60°C et mis sous azote. On incorpore ensuite le PolyBd R45HT, le PolyBd R20LM et le DBTL. Après homogénéisation, l'IPDI est introduit. La réaction a lieu pendant 4 heures à 60°C.

10 La TEA est alors introduite dans le réacteur et le milieu réactionnel est agité 30 minutes.

On ajoute alors l'eau en coulée pendant 10 minutes et le milieu réactionnel est agité à l'aide d'une turbine à pales inclinées à 45° à 1000 t/min. L'hydrate d'hydrazine est alors introduite goutte à goutte sous agitation.

15 L'agitation est encore laissée 30 minutes.

4. Caractérisation

4.1. Stabilité des prépolymères d'isocyanate

20 Les prépolymères d'isocyanate selon A et B ont été caractérisés en fonction du temps. Leur viscosité à 25°C a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield RVT DV3 ; jo correspondant au jour de leur synthèse.

	A	B
jo	30 cP	1700 cP
jo + 7 j	85 cP	gélifié
jo + 14 j	735 cP	gélifié

Ces résultats montrent que le prépolymère selon A possède une viscosité initiale plus faible et une meilleure aptitude au stockage.

4.2. Caractéristiques des PUD

25 Les tailles moyennes des particules de PUD ont été mesurées à l'aide d'un appareil de marque MALVERN.

La viscosité des PUD a été mesurée à 25°C à l'aide d'un adaptateur de petits échantillons avec un viscosimètre Brookfield type RVT DV3. Le pH des émulsions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre METROHM.

30 La Température Minimale de Filmification a été mesurée à l'aide d'un appareil de marque GÖTT.FERT.

La teneur en Composés Organiques Volatiles (VOC) a été mesurée par chromatographie.

L'allongement et la contrainte à la rupture des matériaux ont été mesurés selon la norme DIN 53504 ; la dureté Shore selon DIN 53505.

- 5 La reprise en eau des matériaux correspond à l'augmentation de masse constatée suite à un traitement dans l'eau, dans les conditions précisées.

	A	B
Taille de particules	70 nm	110 nm
Viscosité (25°C)	7,2 cP	6,1 cP
pH	7,2	7,2
TMF	pas de TMF	pas de TMF
Composé Organique Volatile (%)	<0,2 (MEK)	2,5 (NMP)
Contrainte à la Rupture (MPa)	6,3	12,2
Allongement à la rupture (%)	500	260
Dureté Shore	67 A	46 D
Reprise en eau :		
24 h - 20°C	1 %	45 %
2 h - 100°C	1,7 %	90 %

Ce tableau démontre que les émulsions selon l'invention contiennent des taux très réduits de VOC et présentent d'excellentes résistances à l'hydrolyse.

REVENDECATIONS

- 5 1. Procédé de préparation de dispersions aqueuses de polyuréthane comprenant les étapes suivantes :
- (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant d'un polyisocyanate, d'un polydiène à terminaisons hydroxyles et de
10 masse Mn d'au moins 2000 et d'un diol contenant des fonctions acides neutralisées, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH
- (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
- (c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
- (d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane urée.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polydiène à terminaisons hydroxyles est un polybutadiène à terminaisons hydroxyles.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
20 lequel le diol à fonctions acides est l'acide diméthylolpropionique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le solvant est la méthyléthylcétone.
- 25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'isocyanate est l'isophorone diisocyanate (IPDI).
6. Dispersions aqueuses de polyuréthane à base d'un prépolymère (i) à fonction isocyanate comprenant un polyisocyanate, un polydiène à terminaisons
30 hydroxyles et de masse Mn d'au moins 2000, un diol contenant des fonctions acides neutralisées ayant réagi avec (ii) un allongeur de chaîne de type diamine, ces dispersions ne contenant essentiellement pas de solvant, ont une viscosité inférieure à 15 m.Pa.s et contenant 30 à 40 % en poids de solides.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 99/00638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/08 C08G18/69 C09D175/14 C08G18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 644 030 A (LOEWIGKEIT PETER ET AL) 17 February 1987 see column 2, line 5 - column 6, line 53 see example XII	1-3
A	EP 0 331 409 A (TEIJIN LTD) 6 September 1989 see page 3, line 17 - page 5, line 58 see example 1	1-4
A	US 5 672 653 A (FRISCH KURT C ET AL) 30 September 1997 cited in the application see column 1, line 14 - column 2, line 67	1-3, 5, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 1999

Date of mailing of the international search report

17/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patenterstrasse 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter national Application No

PCT/FR 99/00638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4644030 A	17-02-1987	BE 904156 A	04-08-1986
		EP 0189945 A	06-08-1986
		FR 2576903 A	08-08-1986
		GB 2170501 A, B	06-08-1986
		NL 8600257 A	01-09-1986
EP 0331409 A	06-09-1989	JP 1218832 A	01-09-1989
		JP 1927766 C	25-04-1995
		JP 6055493 B	27-07-1994
		DE 68914868 D	01-06-1994
		DE 68914868 T	11-08-1994
US 5672653 A	30-09-1997	US 4980108 A	25-12-1990
		CA 2204672 A	13-11-1997
		EP 0807647 A	19-11-1997
		JP 10053636 A	24-02-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 99/00638

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G18/08 C08G18/69 C09D175/14 C08G18/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 644 030 A (LOEWIGKEIT PETER ET AL) 17 février 1987 voir colonne 2, ligne 5 - colonne 6, ligne 53 voir exemple XII	1-3
A	EP 0 331 409 A (TEIJIN LTD) 6 septembre 1989 voir page 3, ligne 17 - page 5, ligne 58 voir exemple 1	1-4
A	US 5 672 653 A (FRISCH KURT C ET AL) 30 septembre 1997 cité dans la demande voir colonne 1, ligne 14 - colonne 2, ligne 67	1-3, 5, 6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"I" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'apt de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document ou fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

7 juin 1999

17/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.O. 5818 Patatibaan 2
NL - 2200 HH Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apt. n.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Don: - Internationale No

PCT/FR 99/00638

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4644030 A	17-02-1987	BE 904156 A	04-08-1986
		EP 0189945 A	06-08-1986
		FR 2576903 A	08-08-1986
		GB 2170501 A, B	06-08-1986
		NL 8600257 A	01-09-1986
EP 0331409 A	06-09-1989	JP 1218832 A	01-09-1989
		JP 1927766 C	25-04-1995
		JP 6055493 B	27-07-1994
		DE 68914868 D	01-06-1994
		DE 68914868 T	11-08-1994
US 5672653 A	30-09-1997	US 4980108 A	25-12-1990
		CA 2204672 A	13-11-1997
		EP 0807647 A	19-11-1997
		JP 10053636 A	24-02-1998